Beiträge zur Praxis der Siedepunktsmethode; Bestimmungen in Amylalkohol,

sowie

Versuche zur Abschätzung des Kohlensäuregehaltes der Luft.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Heinr. Trilling

aus Bochum.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 1894.

Erlangen.

K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.

1895.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. E. Beckmann.

Seinem lieben Onkel

Herrn Kaufmann Wilh. Seippel

in Bochum

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0223

Einleitung.

Zweck der folgenden Versuche ist, zu untersuchen, ob sich der Amylalkohol zu Molekulargewichtsbestimmungen überhaupt eignet und wie weit derselbe insbesondere gestattet, den Komplikationen aus dem Wege zu gehen, welche Wasser und in geringerem Grade die niedrigen molekularen Alkohole bei der Untersuchung von Salzen infolge elektrolytischer Zerlegung etc. bedingen.

Über Molekulargewichtsbestimmungen in Methylalkohol findet sich in der Litteratur nur eine einzige Mitteilung von Paal (Berl. Ber. XXV. 1892, I. 1232), welcher sich gelegentlich einer Arbeit „Über die Peptonsalze des Glutins" des Methylalkohols als geeignetsten Lösungsmittels zur Bestimmung des Molekulargewichtes einiger Salze bediente. Ausser in Methylalkohol führte Paal auch mehrere Molekulargewichtsbestimmungen in Äthylalkohol aus, und er schreibt über seine Beobachtungen folgendes:

„Siedeversuche in Äthylalkohol mit salzsaurem Anilin und salzsaurem Phenyldihydrochinazolin ergaben annähernd richtige Werte, wenn man statt der von Beckmann gefundenen Konstanten 11,5 der Berechnung eine molekulare Erhöhung von 10 zu grunde legt. Für die freien Basen fand ich dagegen dieselbe Konstante wie Beckmann. Wasser dissociiert die Salze ebenfalls; man findet daher auch bei den Siedeversuchen nur das halbe Molekulargewicht. Auffallenderweise verhält sich Methylalkohol ebenso wie

Wasser, während ich erwartet hatte, dass er gleich seinem Homologen keine Dissociation veranlassen würde. Beckmann hat bei seinen Versuchen Methylalkohol nicht angewendet. Ich habe daher auch bei diesem Lösungsmittel Vorversuche an Salzen und Basen mit bekanntem Molekulargewicht ausgeführt. Es stellte sich heraus, dass im Mittel die aus den Versuchen abgeleitete Konstante mit der aus der Verdampfungswärme berechneten molekularen Siedepunktserhöhung 8,8 nahezu übereinstimmt. Bei den Salzen ist natürlich das gefundene Molekulargewicht zu verdoppeln."

Siedeversuche in Äthylalkohol führte als erster Beckmann (Ztschr. f. phys. Chem. VI, 437) an 18 verschiedenen Körpern, darunter auch an einigen Salzen aus. Die gefundenen Abweichungen erklärt Beckmann weiter nicht; er äussert sich allgemein:

„Wie weit hier die Bindung von Lösungsmitteln und die elektrolytische Dissociation in Frage kommen, kann erst durch weitere Versuche entschieden werden, zu denen die mitgeteilten Zahlen anregen sollen."

Über Dampfdrucke von äthylalkoholischen Salzlösungen wurden von Raoult (Comptes rend. 107, 442. 1888) umfangreiche Versuche angestellt. Bei seinen Betrachtungen über diese Versuche, die manche Unregelmässigkeiten ergaben, sucht Raoult für einige dieser Unregelmässigkeiten den Grund darin, dass er annimmt, dass die einzelnen Salzmoleküle Äthylalkohol in bestimmter Menge addieren. So berechnete er für Lithiumchlorid die Formel:

$$LiCl\,5\,C_2H_5OH,$$

für Lithiumbromid die Formel:

$$LiBr\,5\,C_2H_5OH.$$

Diese beiden Salze sowie Kaliumacetat, mit welchen Raoult normale Resultate erhielt, sollen unter anderem in die Reihe meiner Versuchssalze aufgenommen werden.

Nachdem sich durch die Versuche, welche Kerler (Dissertation, Erlangen 1894) mit Methyl- und Äthylalkohol anstellte, gezeigt hatte, dass, was das Dissociationsvermögen anbelangt, vom Wasser über den Methyl- zum Äthylalkohol ein allmählicher Übergang stattfindet, so ist es von grossem Interesse, zu erproben, ob die allmähliche Abnahme des Dissociationsvermögens bei den höheren Alkoholen sich fortsetzt und ob man alsdann bei höheren Alkoholen mit einer gewissen Sicherheit auf genaue Resultate bei Molekulargewichtsbestimmungen von Salzen rechnen kann.

Die Dissertation von Schlamp (Giessen 1893) bestätigt die Vermutung Kerlers für Propylalkohol, desgleichen eingehendere Studien über die Brauchbarkeit von Phenolen.

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Beckmann unternahm ich die Bestimmungen von Molekulargewichten in Amylalkohol und werde im folgenden die erhaltenen Resultate zusammenstellen.

Zu dem experimentellen Teil meiner Arbeit übergehend, erwähne ich, dass ich zur Erhaltung eines tadellosen Materials auf die Reinigung der zur Verwendung gelangenden Substanzen die grösste Sorgfalt verwandte. Ausserdem möchte ich auf eine Vorrichtung aufmerksam machen, welche V. Gernhard in seiner Abhandlung (Erlangen 1893) erwähnt und die jedem, der genaue Destillationen auszuführen hat, empfohlen werden kann.

Es ist dieses die von E. Beckmann zuerst angegebene und bei seinen Arbeiten über die Siedemethode vielfach angewandte Vorrichtung zur Siedeerleichterung. Dem Prinzip derselben liegt der Gedanke zu Grunde, dass man durch eingefügte gute Wärmeleiter einzelne Stellen im Boden des Siedegefässes

stark überhitzt, dadurch das Sieden partiell einleitet, das Überhitzen der ganzen Flüssigkeitsmenge und das leidige Stossen vollständig vermeidet.

Durch Einschmelzen eines kurzen Stiftes von gut leitendem sog. rotem Einschmelzglas[1]) in den Destillationskolben erzielte ich durch Benutzung dieses Destillationsgefässes ein vollkommen ruhiges und gleichmässiges Sieden.

Apparat.

Die Siedeversuche wurden in dem bekannten Beckmannschen Siedeapparat ausgeführt. Der Kühler war an das Siedegefäss steil angeschmolzen und genügend weit, um Pastillen von 7 — 8 mm Durchmesser einführen zu können. Als Heizquelle dienten zwei Bunsenbrenner.

Lösungsmittel und Salze.

Die Bestimmungen wurden mit chemisch reinem Isoamylalkohol, von der Firma C. A. F. Kahlbaum bezogen, ausgeführt. Denselben liess ich über entwässertem Kupfersulfat einige Tage stehen und fraktionierte dann. So erhielt ich ein Destillat, welches bei 741 mm Barometerstand bei 131° konstant überging.

Zur Abhaltung von Feuchtigkeit war das Aufbewahrungsgefäss mit einem, ein Chlorcalcium-Rohr enthaltenden Stopfen verschlossen.

Als Siedeflüssigkeit im Porzellanmantel befand sich Amylalkohol.

Ausser Natrium wurden die Salze: Lithiumchlorid, Lithiumbromid, essigsaures Kali, salpetersaures Silber und salzsaures Anilin untersucht.

---

[1]) Beckmann, D. R. P. Nr. 53217.

Ferner einige organische Präparate: Benzil, Sulfonal und Diphenylamin, o-Nitrobenzoësäure, Brombenzoësäure, Salicylsäure und Zimmtsäure sowie verschiedene Alkaloïde.

Von der Untersuchung der Benzoësäure habe ich im Hinblick auf ihre leichtere Flüchtigkeit und von der der Bernsteinsäure wegen Neigung zur Anhydridbildung Abstand genommen.

Bei der Untersuchung der Alkaloïde habe ich mich auf die von schwefelsaurem Chinin, saurem schwefelsauren Chinin, der freien Chininbase, ferner der Atropinbase und des schwefelsauren Salzes sowie des Pikrotocins beschränkt.

Die Lösung des salzsauren Morphins zersetzte sich, indem Gelbfärbung eintrat, ausserdem löste sich dasselbe nur in ganz geringen Mengen, so dass genügende Temperaturerhöhungen kaum erzielt werden.

Salpetersaures Strychnin zersetzte sich bei einer Temperatur von über 100°, indem nach Einführung der Substanz, ähnlich wie bei salzsaurem Morphin angegeben, eine Gelbfärbung eintrat.

Natrium, Lithiumchlorid, Lithiumbromid, salpetersaures Silber, salzsaures Anilin und essigsaures Kali waren in tadelloser Reinheit von der Firma C. A. F. Kahlbaum bezogen. Die organischen Präparate stellte ich mir selbst dar; die Alkaloïde waren teilweise von Dr. Bender & Dr. Hobein in München und E. Merck in Darmstadt geliefert und wurden mir in liebenswürdigster Weise von Herrn Prof. Dr. Beckmann zur Verfügung gestellt.

Bei den wasserhaltigen Präparaten legte ich grossen Wert auf vollständige Trockenheit.

Zu diesem Zwecke wurden dieselben 3 — 4 Stunden im Ölbade oder im Trockenschranke in einer Liebigschen Ente erhitzt, ein trockner Luftstrom durchgeleitet

und noch warm in Gläser mit eingeriebenem Stopfen eingefüllt.

Ausführung, Berechnung und Anordnung der Versuche.

Über die Molekulargewichtsbestimmungen durch Siedepunktserhöhungen sei bemerkt, dass jedem Versuche ein oder zwei Kontrolversuche folgten und dass mit den Beobachtungen des Thermometers Beobachtungen des Barometers Hand in Hand gingen.

Versuche bei grösseren Barometerschwankungen wie bei Gewitterbildung finden im folgenden keine Aufnahme. Die Berechnungen erfolgten nach den Formeln:

$$M = \frac{K \cdot {}^0/_0}{\triangle}, \quad K = \frac{M \cdot \triangle}{{}^0/_0}.$$

Es bedeuten:

M = Molekulargewicht,
K = Konstante des Lösungsmittels,
$\triangle$ = Siedepunktserhöhung,
${}^0/_0$ = Gramm Substanz auf 100 g Lösungsmittel.

Vor der Ausführung der Versuche überzeugte ich mich über den konstanten Siedepunkt des im inneren Mantel enthaltenen Amylalkohols in der folgenden Weise.

Nach dem vorsichtigen Anheizen des Porzellanmantels liess ich den Amylalkohol eine Zeitlang sieden und das Thermometer sich konstant einstellen. Blieb nach verringerter Gaszufuhr das Thermometer konstant stehen, so konnte mit der Ausführung der Versuche begonnen werden.

Resultate der Versuche.

Bei den Molekulargewichtsbestimmungen steht einfür allemal in der ersten Rubrik die angewandte Menge des betreffenden Lösungsmittels in Grammen, in der zweiten die auf 100 Gramm Lösungsmittel zugegebene Menge des betreffenden Salzes in Grammen, in der dritten die abgelesene Siedepunktserhöhung in Graden Celsius und endlich in der vierten das aus der betreffenden Konzentration durch Berechnung gefundene Molekulargewicht.

Bevor ich zur Bestimmung von Molekulargewichten in Amylalkohol übergehe, lasse ich die Bestimmung der Konstante vorausgehen.

Bestimmung der Konstante für Amylalkohol mit Sulfonal:

$(CH_3)_2C \cdot (SO_2C_2H_5)_2$, Molekulargewicht = 228.

B. 741 mm.

gr Lösungsmittel.	gr Substanz.	%	△.	Konstante.
12,0	0,3578	2,96	0,321	24,72
	0,5218	4,34	0,468	24,60
	0,7710	6,48	0,693	24,21
	1,0190	8,48	0,888	24,79
	0,3601	2,97	0,320	24,80
	0,5285	4,36	0,472	24,45
	0,663	5,48	0,588	24,50
				172,07 : 7 =
				24,58.

Die aus vorstehenden Zahlen berechnete Konstante ergab im Mittel 24,58.

Das aus den Zahlen 24,72, 24,6, 24,21, 24,79 berechnete Molekulargewicht ergab für Sulfonal 226, 228, 224, 234.

Konstantebestimmung für Amylalkohol mit Diphenylamin:

$(C_6H_5)_2NH$, Molekulargewicht = 169.

B. 741 mm.

Zwei Versuchsreihen ergaben folgende Werte:

gr Lösungsmittel.	gr Substanz.	%.	△.	Konstante.
12,1	0,255	2,10	0,320	25,75
	0,444	3,66	0,531	24,51
	0,6946	5,74	0,830	23,54
12,1	0,8712	7,20	1,013	23,77
	1,1768	9,72	1,379	24,82
				122,39 : 5 = 24,47.

Das aus vorstehenden Zahlen berechnete Mittel für die Konstante ergab 24,47. Das mit dieser Zahl berechnete Molekulargewicht ergab 160,5, 168,6, 169,1, 173,9 und 172,4.

II. Versuchsreihe mit Diphenylamin.

B. 741 mm.

gr Lösungsmittel.	gr Substanz.	%.	△.	Konstante.
12,2	0,4530	3,71	0,544	24,7
	0,6174	5,06	0,724	24,1
	0,8088	6,62	0,953	24,5
				Mittel = 24,4.

Konstantebestimmung für Amylalkohol mit Benzil:

$C_6H_5 — CO — CO — C_6H_5$, Molekulargewicht = 210.

B. 743,5.

Zwei Versuchsreihen ergaben folgende Werte:

gr Lösungsmittel.	gr Substanz.	%	△.	Molekulargewicht.	Konstante.
13,2	0,0945	0,71	0,088	194	24,04
„	0,1778	1,34	0,159	206,4	24,49
„	0,3583	2,71	0,340	195,2	24,12
12,2	0,2402	1,96	0,220	210	24,38
„	0,4292	3,51	0,396	217,1	24,49
„	0,5932	4,86	0,554	214,9	24,49
„	0,7797	6,39	0,740	211,5	24,49
					170,50:7=
					24,35.

Benzil wurde verschiedentlich aus Alkohol umkrystallisiert und hatte den Schmelzpunkt 95°.

Das aus den Zahlen:

Bestimmung der Konstante mit Diphenylamin:	24,35 24,47
Sulfonal: . .	24,58
Benzil: . .	24,31
berechnete Mittel für die Konstante ergab:	97,71:4=
	24,42,
	rund 24,5,

welche Zahl in den nun folgenden Molekulargewichtsbestimmungen stets zur Anwendung kam.

Molekulargewichtsbestimmungen.

In der Dissertation von G. Schliebs (Erlangen 1893) zeigte sich, dass beim Sieden in höheren Alkoholen met. Natrium einen Wert gab, der zum Schluss

führte, dass dieses Element nicht als Atom sondern als Molekül in die Verbindung eintritt.

Dadurch veranlasst habe ich in Amyl-Alkohol das Molekulargewicht von Natrium bestimmt.

Zwei Versuchsreihen gaben folgende Resultate:

Na = Natrium, Molekulargewicht = 23.

B. 741 mm.

gr Lösungsmittel.	gr Substanz.	%.	△.	Molekulargewicht.
12,2	0,0685	0,55	0,66	20,4
„	0,169	1,36	1,665	20,01
12,4	0,0698	0,55	0,624	21,5
„	0,1170	0,94	1,090	21,1
„	0,1808	1,45	1,684	20,09.

V. Gernhardt[1]), welcher Natrium in Propylalkohol und Isobutylalkohol untersuchte, fand folgende Werte:

Im Propylalkohol (norm.) Na = 20,59 und 22,0.

Im Isobutylalkohol Na = 21,35 und 22,12.

Aus diesen sowie aus den in Amylalkohol erhaltenen Zahlen geht deutlich hervor, dass bei den erwähnten Alkoholen die Alkoholate je ein Atom Natrium im Molekül enthalten.

Lithiumchlorid.

LiCl = 42,5. B. 740 mm.

Zwei Versuchsreihen ergaben folgende Werte:

gr Lösungsmittel.	gr Substanz.	%.	△.	Molekulargewicht.
15,0	0,1610	1,073	0,493	53,2
„	0,2728	1,81	0,851	52,1
„	0,3949	2,62	1,304	49,9
12,0	0,1592	1,32	0,589	55,3
„	0,2731	2,27	0,998	55,7
„	0,3825	3,18	1,505	50,7
15,0	0,5559	3,693	1,797	50,3.

[1]) Dissertation. Erlangen 1893.

Zum Vergleich lasse ich die Resultate von Beckmann, Kerler[1]) für Methyl- und Äthylalkohol und die von Schlamp[2]) in Propylalkohol gefundenen Werte folgen.

Beckmann erhielt in Äthylalkohol folgende Werte:

gr Lösungsmittel.	gr Substanz.	%	△.	Molekulargewicht.
30,61	0,2372	0,78	0,243	36,9
„	0,6467	2,11	0,653	37,2
„	1,3916	4,55	1,643	31,8.

Kerler fand in Methylalkohol in drei Versuchsreihen Werte, welche zwischen 22,38 und 33,23 liegen.

LiCl in Äthylalkohol ergab Werte in zwei Versuchsreihen zwischen 22,469 und 37,734.

Schlamp fand in Propylalkohol folgende Werte:

gr Lösungsmittel.	gr Substanz.	%	△.	Molekulargewicht.
27,54	0,0507	0,1824	0,085	36,19
„	1,1117	4,047	1,395	48,95
„	1,2563	4,57	1,70	45,4
„	1,3767	5,01	2,00	42,3.

Während Beckmann und Kerler in Methyl- und Äthylalkohol etwas zu niedrige Werte fanden, Schlamp in Propylalkohol normale Werte erhielt, bekam ich in Amylalkohol etwas höhere Werte als das berechnete Molekulargewicht.

Um zu konstatieren, ob LiCl beim Kochen mit Amylalkohol sich zersetzt, fraktionierte ich Amylalkohol, welcher eine entsprechende Menge des Salzes gelöst enthielt.

Das erhaltene Destillat wurde zur Bindung der etwa enthaltenden Salzsäure mit Natriumäthylat gemischt und mit Wasser geschüttelt. Nach dem Filtrieren und Ansäuern der vom Amylalkohol durch einen Scheide-

[1]) Dissertation. Erlangen 1893.
[2]) Dissertation. Giessen 1893.

trichter getrennten wässerigen Flüssigkeit entstand durch salpetersaures Silber eine schwach opalisierende Trübung, welche auf Zusatz von Ammoniak verschwand.

Lithiumbromid.

LiBr = 87,0. B. 741 mm.

Zwei Versuchsreihen ergaben folgende Werte:

gr Lösungsmittel.	gr Substanz.	%	△.	Molekulargewicht.
12,2	0,1184	0,970	0,238	99,8
„	0,3648	2,90	0,715	99,3
„	0,4600	3,55	0,879	98,9
„	0,5514	4,51	1,115	99,0
12,0	0,542	4,52	0,635	88,2
12,2	0,2395	1,960	0,473	87,5.

Nach Einführung der Substanz fiel das Quecksilber im Thermometer 2° und stellte sich langsam, meistens erst nach $^1/_2$ — $^3/_4$ Stunden konstant ein.

Das von der Firma Kahlbaum bezogene Salz wurde vor dem Gebrauche analog dem Chlorid in einer Liebigschen Ente im Ölbade getrocknet.

Lithiumbromid wurde wie Lithiumchlorid ebenfalls einer Destillation mit Amylalkohol unterworfen. Das Destillat wurde in analoger Weise, wie bei LiCl angegeben, behandelt. Durch salpetersaures Silber entstand ebenfalls eine geringe Trübung, die auf Zusatz von Ammoniak verschwand.

Die von Kerler erhaltenen Resultate sind folgende:

In Äthylalkohol schwankten die Werte in zwei Versuchsreihen zwischen 111,27 resp. 103,50 und 62,27.

In Methylalkohol in zwei Versuchsreihen lagen die erhaltenen Werte zwischen 65,197 und 49,172.

Die Molekulargewichtsbestimmungen ergaben im Methylalkohol wie beim Chlorid zu niedere und ab-

fallende Werte; die Werte in Äthylalkohol indessen fallen mit zunehmender Konzentration, wenn man von den ersten Versuchen, die gewöhnlich fehlerhaft sind, absieht, vom Normalwert bis 62 ab.

Die von mir gefundenen Werte sind, abgesehen von zwei, etwas höher als die berechneten für LiBr = 87.

Kaliumacetat:

CH_3COOK = 98. B. 743 mm.

Zwei Versuchsreihen ergaben folgende Werte:

gr Lösungsmittel.	gr Substanz.	%.	△.	Mol.-Gew.
12,1	0,2864	2,36	0,638	90,6
	0,5842	4,89	1,325	90,4
12,1	0,4486	3,79	1,035	89,7
	0,7349	6,07	1,539	96,9.

Eine Versuchsreihe der von Kerler in Methylalkohol ausgeführten Bestimmungen ergab folgende Werte:

gr Lösungsmittel.	%.	△.	Mol.-Gew.
13,18	2,5151	0,24	92,22
	5,7268	0,585	86,146
	8,1563	0,867	82,786
	11,2048	1,26	78,256
	13,849	1,59	76,648
	16,305	1,905	75,32.

Eine Versuchsreihe in Äthylalkohol ergab folgende Werte:

gr Lösungsmittel.	%.	△.	Mol.-Gew.
13,06	1,5245	0,168	104,335
	4,1753	0,48	100,033
	6,4786	0,743	100,275
	10,6738	1,205	101,860.

Das aus reinen Chemikalien dargestellte neutrale Präparat wurde sorgfältig getrocknet.

Die Molekulargewichte wurden in Methylalkohol

etwas zu niedrig gefunden und abfallend; in Äthylalkohol ergaben die Versuche annähernd richtige Werte.

Die von mir in Amylalkohol gefundenen Werte sind etwas zu niedrig.

Salpetersaures Silber:

$AgNO_3 = 170$. B. 741 mm.

gr Lösungsmittel.	gr Substanz.	%.	△.	Mol.-Gew.
12,4	0,1358	1,09	0,028	95,0
	0,3452	2,78	0,069	98,7
	0,5592	4,5	0,093	113,0
12,0	0,1379	1,14	0,03	93,0
	0,3548	2,95	0,0726	99,5
	0,4962	4,13	0,095	106,5.

Die ersten Werte jeder Versuchsreihe geben ungefähr die Hälfte der verlangten Molekulargewichte.

Nach Einführung der Substanz geringe Erniedrigung. Das Thermometer stellte sich nach einer minimalen Erhöhung rasch konstant ein. Die Löslichkeit des salpetersauren Silbers scheint mit $4^1/_2$ % ziemlich den Höhepunkt erreicht zu haben. Die Lösung war nach Zugabe der ersten Substanzmenge farblos, bei längerem Kochen trat eine gelbliche Färbung ein. Nach dem Erkalten war die Lösung flockig und opalisierte.

Das salpetersaure Silber scheint sich demnach bei einer Temperatur von 130° leicht zu zersetzen.

Salzsaures Anilin:

$C_6H_5NH_2HCl = 129,5$. B. 738 mm.

Zwei Versuchsreihen ergaben folgende Werte:

gr Lösungsmittel.	gr Substanz.	%.	△.	Mol.-Gew.
12,0	0,1578	1,31	0,190	167
	0,3700	3,08	0,426	177,6
	0,6470	5,39	0,700	188,6
12,0	0,9120	7,60	0,932	201,9
	0,5328	4,44	0,560	194,2
	0,7988	6,65	0,780	208,2.

Zwei Versuchsreihen der Molekulargewichte in Methylalkohol ergaben folgende Werte:

gr Lösungsmittel.	%.	△.	Mol.-Gew.
13,02	4,5253	0,327	121,782
	7,6574	0,562	119,902
	16,2158	1,194	119,513
	20,427	1,499	119,918
13,02	3,8755	0,252	135,335
	5,5407	0,38	125,416
	6,9016	0,511	118,853
	8,97	0,687	114,89
	10,5046	0,807	114,503.

Zwei Versuchsreihen in Äthylalkohol:

gr Lösungsmittel.	% gr Substanz auf 100,0.	△.	Molekulargewicht.
15,0	2,672	0,174	176,60
	5,2933	0,391	155,68
	8,2413	0,62	154,508
	11,2686	0,848	152,826
	4,638	0,32	169,8
	6,998	0,491	163,904
	10,2133	0,767	153,132.

Das Versuchsmaterial wurde aus reinem Ausgangsmaterial dargestellt, aus alkoholischer Lösung mit Äther gefällt und rasch getrocknet. Es besass eine blendend weisse Farbe und schmolz bei 192°. Während Kerler in Methylalkohol Molekulargewichte etwas unter dem normalen Wert gefunden, in Äthylalkohol etwas höher liegende fand, erhielt ich mit zunehmender Konzentration aufsteigende fast ein Viertel zu hohe Werte.

Die Lösung des salzsauren Anilins in Amylalkohol war anfangs farblos, bei längerem Erhitzen wurde dieselbe gelb. Dass eine Zersetzung der Substanz vorliegt, geht daraus hervor, dass sich in den Dämpfen freie Salzsäure nachweisen liess, indem angefeuchtetes blaues Lakmuspapier sofort gerötet wurde, wodurch die hohen Werte des salzsauren Anilins sich erklären lassen.

Nach Einführung der Substanz stellte sich das Thermometer nach geringer Erniedrigung bald meistens nach zehn Minuten ein.

o-Nitrobenzoësäure:

$C_6H_4NO_2COOH = 167$. B. 741 mm.

Zwei Versuchsreihen ergaben folgende Werte:

gr Lösungsmittel.	gr Substanz.	%.	△.	Mol.-Gew.
12,0	0,6388	5,32	0,782	166,5
	0,9338	7,78	1,136	168,6
	0,2918	2,43	0,368	164,5
	0,5042	4,20	0,593	173,5
	0,7756	6,46	0,962	164,5.

Die erhaltenen Werte sind ziemlich normal. Die Temperatur sank einige $^1/_{10}{}^0$, um sich dann innerhalb $^1/_4$ Std. rasch konstant einzustellen.

o-Nitrobenzoësäure war verschiedentlich umkrystallisiert und hatte den Schmelzpunkt 155°.

Brombenzoësäure:

$C_6H_4Br - COOH = 201$. B. 736 mm.

Zwei Versuchsreihen ergaben folgende Werte:

gr Lösungsmittel.	gr Substanz.	%.	△.	Mol.-Gew.
12,1	0,2046	1,69	0,254	161
	0,3604	2,95	0,442	165,7
	0,5470	4,48	0,649	169,1
12,0	0,2492	2,07	0,296	171,3
	0,4928	4,102	0,536	188,4
	0,7522	6,26	0,790	194,0
	0,9722	8,10	1,023	193,9.

Das Thermometer stellte sich nach geringer Erniedrigung rasch konstant ein. Die Lösung war anfangs farblos, bei längerem Erhitzen dunkel gelb. Die erhaltenen Zahlen steigen von 161 bis 194,9 und erreichen fast den normalen Wert.

Infolge der eingetretenen Zersetzung ist ein Steigen in den Werten der Molekulargewichte leicht erklärlich.

Brombenzoësäure war verschiedentlich umkrystallisiert und hatte den Schmelzpunkt 152°.

Zimmtsäure:

$C_6H_5 — CH = CH — COOH$ = Molekulargewicht 148.

B. 736 mm.

gr Lösungsmittel.	gr Substanz.	%.	△.	Mol.-Gew.
12,5	0,1726	1,38	0,195	135
	0,3272	2,61	0,454	140,1
	0,5236	4,20	0,720	142,2
	0,7334	6,01	1,024	142,9
12,2	0,1411	1,15	0,208	134,9
	0,3790	3,10	0,528	143,7
	0,5532	4,53	0,760	146,0
	0,7654	6,27	1,048	147,5.

Nach Einführung der Substanz stellte sich das Thermometer nach geringer Erniedrigung innerhalb 10 Minuten rasch ein. Die Lösung der Zimmtsäure in Amylalkohol war farblos.

Mit zunehmender Konzentration erhielt ich steigende Werte, welche das berechnete Molekulargewicht fast erreichten.

Die Zimmtsäure wurde aus Wasser verschiedentlich umkrystallisiert und gab weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 131°.

Salicylsäure:

$C_6H_4(OH)COOH$ = Molekulargewicht 138. B. 734 mm.

Zwei Versuchsreihen ergaben folgende Resultate:

gr Lösungsmittel.	gr Substanz.	%.	△.	Mol.-Gew.
12,0	0,2914	2,42	0,453	130,9
	0,4588	3,82	0,758	120,8
	0,7668	6,38	1,304	119,8
	1,0214	8,51	1,783	116,9
12,0	0,2882	2,40	0,357	136,6
	0,4218	3,51	0,674	127,5
	0,6202	5,16	1,024	123,4.

Eine dritte Versuchsreihe wurde mit Thermometerkorrektur ausgeführt. Über die Anordnung dieses Apparates werde ich weiter unten berichten.

gr Lösungsmittel.	gr Substanz.	%.	△.	Mol.-Gew.
12,7	0,4375	3,44	0,667	131,0
	0,659	5,18	1,012	125,4
	0,881	6,93	1,367	124,2
	1,0725	8,44	1,685	122,8.

Der konstante Siedepunkt des Thermometers im inneren Mantel in Amylalkohol: **3,768** der willkürlichen Skala.

4,435	4,795	5,135	5,479
3,768	3,768	3,768	3,768
+ 0,667	1,027	1,367	1,711
	— 0,015		— 0,026
	1,012		1,685.

Konstanter Siedepunkt des Thermometers im Apparat zur Aichung mit Wasser.

4,806	4,825	4,829	4,855
4,806	4,810	4,829	4,829
0,000	+ 0,015	0,000	0,026.

Zum Vergleich lasse ich die Resultate folgen, welche Beckmann in Äthylalkohol und Schlamp in Propylalkohol erhielten.

In Äthylalkohol erhielt Beckmann folgende Werte:

gr Lösungsmittel.	gr Substanz.	%.	△.	Mol.-Gew.
34,22	0,4686	1,37	0,121	129
	0,9437	2,76	0,229	139
	1,8103	5,29	0,434	140
	3,0476	8,91	0,722	142
	4,5859	13,40	1,087	142
	5,9159	17,29	1,394	143.

In Propylalkohol fand Schlamp folgende Resultate:

gr Lösungsmittel.	gr Substanz.	%.	△.	Mol.-Gew.
21,43	0,3844	1,794	0,23	131,6
	0,7013	3,27	0,415	132,9
	0,9652	4,50	0,563	134,8
	1,1888	5,55	0,690	135,7
	1,4800	6,90	0,865	134,8
	1,7692	8,26	1,035	134,6
	2,1324	9,95	1,25	134,3
	2,8610	13,35	1,67	134,9
	3,2980	15,39	1,93	134,5.

Während Beckmann und Schlamp normale Werte erhielten, bekam ich mit zunehmender Konzentration abfallende Werte.

Worin das Abfallen der Werte bei den Molekulargewichtsbestimmungen mit zunehmender Konzentration seinen Grund hat, muss vorerst unentschieden bleiben, indem die Bestimmungen der molekularen Leitfähigkeit, wie sie Kerler in seiner Abhandlung verschiedentlich ausgeführt hat, ein Steigen der Werte erwarten liessen.

Nach Einführung der Substanz stellte sich das Thermometer nach einer geringen Erniedrigung innerhalb zehn Minuten konstant ein. Die Lösung hatte nach Unterbrechung des Versuches einen Stich ins Rötliche. Nach dem Abdunsten des Amylalkohols waren die oberen Krystalle rötlich gelb gefärbt, die unteren farblos.

Durch die Einwirkung der Salicylsäure auf den Amylalkohol dürfte eine Estherbildung nicht ausgeschlossen erscheinen.

Salicylsäure war verschiedentlich aus heissem Wasser umkrystallisiert; die erhaltenen weissen Nädelchen hatten den Schmelzpunkt 159°.

Molekulargewichtsbestimmungen von Alkaloïden.

Da bisher über die Zusammensetzung sowohl als auch über die Molekulargewichte der Alkaloïde wenig bekannt geworden ist, so war es interessant, zu erfahren, wie sich dieselben in der Siedetemperatur verhalten würden. Dass einige derselben eine konstante Temperatur von 130° kaum aushalten würden, wurde durch meine Versuche bestätigt; denn abgesehen von Morphium, welches nach Einführung der Substanz sofort gelb wurde, trat bei Strychnin dieselbe Erscheinung auf, ebenso in geringerem Masse bei Chininum sulf.

Schwefelsaures Chinin:

$(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4 + 8$ aq.

Wasserfreies Alkaloïd = Mol.-Gew. 746. Bar. 729 mm.

Zwei Versuchsreihen ergaben folgende Werte:

gr Lösungsmittel.	gr Substanz.	%	△.	Mol.-Gew.
12,4	0,1054	0,75	0,03	612
	0,3618	2,91	0,13	547
	0,4478	3,69	0,174	571
12,4	0,375	3,07	0,132	569
	0,6610	5,09	0,225	554.

Ein Kontrol-Siedeversuch in wasserfreiem Äthylalkohol ergab folgende Werte:

gr Lösungsmittel.	gr Substanz.	%	△.	Molekulargewicht.
20,2	0,162	0,8	0,017	541
„	0,265	1,30	0,027	547
„	0,371	1,86	0,039	548,4
„	0,485	2,40	0,05	552,0.

Bei 100° getrocknet, verliert das schwefelsaure Chinin sein Krystallwasser vollständig. Beim Liegen an der Luft nimmt das entwässerte Salz rasch wieder 4,6 % H_2O auf und geht hierdurch in die Verbindung:

$(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4 + 2$ aq.

Das schwefelsaure Chinin wurde im Trockenschrank bis zum konstanten Gewicht erhitzt. Dasselbe verlor 15,4 % Wasser, wurde aus Chloroform umkrystallisiert und gab weisse Nädelchen. Wasserfreies schwefelsaures Chinin hat nach Abzug der 8 Wasser das Molekulargewicht 746.

In Äthylalkohol löste sich dasselbe sehr schwierig auf. Nach einer geringen Erniedrigung des Quecksilbers stellte sich das Thermometer langsam innerhalb einer halben Stunde ein.

Das schwefelsaure Salz scheint sich bei längerem Kochen zu zersetzen; denn die Lösung war nach Unterbrechung des Versuches etwas gelblich!

Mit Hilfe der Kernerschen Chininprobe liess sich ein Gehalt von fremden Chininbasen, Chinicin, Cinchonin und Cinchonidin, ungefähr 1 % nachweisen.

Saures schwefelsaures Chinin:

$$C_{20}H_{24}N_2O_2H_2SO_4 + 7 \text{ aq.}$$

Molekulargewicht 548. B. 736 mm.

Zwei Versuchsreihen ergaben folgende Werte:

gr Lösungsmittel.	gr Substanz.	%.	△.	Molekulargewicht.
12,2	0,2966	2,43	0,094	631
„	0,5096	4,17	0,160	637
„	0,6976	5,71	0,220	635,8
12,0	0,1620	1,35	0,052	636
„	0,3650	3,04	0,118	631
„	0,6064	5,05	0,194	637.

Das saure schwefelsaure Chinin wurde durch Auflösen des schwefelsauren Salzes in Schwefelsäure erhalten. Die erhaltenen Krystallblättchen lösten sich klar in Wasser auf; bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, verloren dieselben ihr Krystallwasser. Zwischen dreissig bis fünfzig Grad wurde dasselbe gelb.

Nach Einführung der Substanz trat eine geringe

Erniedrigung ein, worauf sich das Thermometer meistens innerhalb einer halben Stunde konstant einstellte.

Während ich für schwefelsaures Chinin das Molekulargewicht fast ein Drittel zu niedrig fand, ergab saures schwefelsaures Chinin fast $^1/_7$ zu hohe Werte.

Chininum pur.

Reines Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3$ aq.

Wasserfreies Alkaloïd hat das Molekulargewicht = 324.

B. 737 mm.

Zwei Versuchsreihen ergaben folgende Werte:

gr Lösungsmittel.	gr Substanz.	%.	△.	Molekulargewicht.
12,0	0,1460	1,22	0,090	332,1
„	0,3150	2,62	0,190	337,8
„	0,4890	4,07	0,306	325,8
„	0,6228	5,19	0,379	335,3
18,2	0,2810	1,04	0,08	318
„	0,7150	3,92	0,264	325
„	0,9490	5,21	0,384	332.

Thermometer-Korrektur für Chinin. p. Konstanter Siedepunkt des Thermometers in Amylalkohol bei 3,705 der willkürlichen Skala.

3,789	3,969	4,106
3,705	3,705	3,705
0,084	0,264	0,401
— 0,004		0,017
0,08		0,384.

Konstanter Siedepunkt des Thermometers in Wasser bei 4,806 der willkürlichen Skala.

4,806	4,802	4,819
4,802	4,802	4,802
+ 0,004	0,000	+ 0,017.

Während der Dauer der ersten Versuchsreihe blieb das Thermometer im Apparat zur Aichung des Thermometers im Wasser konstant stehen.

Zur Darstellung der freien Chininbase bediente ich mich des reinen schwefelsauren Salzes. Zu diesem Zwecke löste ich dasselbe in der 30—40fachen Menge Wasser unter Zusatz einer geringen Menge Schwefelsäure auf und versetzte die Lösung mit Ammoniak im Überschuss. Hierdurch entstand zunächst ein weisser, käsiger, amorpher Niederschlag von wasserfreiem Chinin, welcher sich jedoch in kurzer Zeit in das krystallinische Hydrat verwandelt: $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3$ aq. Letzteres wurde gesammelt und im Dunkeln bei einer 30° C. nicht überschreitenden Temperatur getrocknet.

Nach Einführung der Substanz stellte sich das Quecksilber nach 2° Erniedrigung innerhalb $^1/_4$ Std. langsam ein.

Eigentümlicherweise zeigte die freie Chininbase im Molekulargewicht keine Unregelmässigkeit; die gefundenen Werte sind zwar etwas zu hoch gefunden, im allgemeinen sind dieselben ziemlich normal, während die Werte für schwefelsaures Chinin zu niedrig und für saures schwefelsaures Chinin zu hoch gefunden wurden.

Atropin pur. Reines Atropin:

$C_{17}H_{23}NO_3$ = Molekulargewicht 289. B. 732 mm.

Drei Versuchsreihen ergaben folgende Werte:

gr Lösungsmittel.	gr Substanz.	%	△.	Molekulargewicht.
12,0	0,2296	1,91	0,196	238,7
„	0,5042	4,2	0,415	247,9
„	0,7262	6,05	0,593	249,8
„	0,8876	7,39	0,719	251,8
„	1,0794	8,99	0,874	252,0
10,8	0,2646	2,45	0,213	281,0
„	0,4194	3,88	0,324	262,0
„	0,5934	5,49	0,473	284
„	0,8158	7,55	0,634	282,3
„	0,9456	8,75	0,787	272,3.

Ein Kontrolsiedeversuch in wasserfreiem Äthylalkohol ergab folgende Werte. B. 749 mm.

gr Lösungsmittel.	gr Substanz.	%	△.	Molekulargewicht.
20,2	0,2810	1,39	0,069	231
„	0,6945	3,43	0,182	216
„	0,9995	4,94	0,267	214
„	1,2140	5,50	0,318	200.

E. Schmidt (org. Chemie III) schreibt bei Besprechung der Atropinverbindungen folgendes:

„Es ist zu berücksichtigen, dass beim Erhitzen von wässerigen oder amylalkoholischen Lösungen sich kleine Menge des Atropins verflüchtigen können.“

Nach den neueren Untersuchungen von O. Hesse[1]) zersetzt sich das Atropin in Belladonnin. Er schreibt:

„Zur Darstellung des Belladonnins ist die von Apoatropin nicht nötig, indem dieses amorphe Alkaloïd schon zu erhalten ist, wenn man die Auflösung von Atropin eventuell Hyoscyaminsulfat in konzentrierter Schwefelsäure kurze Zeit stehen lässt.“

„Das Gleiche lässt sich erreichen, wenn man Hyoscyamin oder Atropin einige Stunden auf 120 — 130° erhitzt. Lässt man die Temperatur langsam ansteigen, so verwandelt sich das Hyoscyamin zuerst in Atropin, dann das Atropin in Apoatropin und letzteres fast sogleich in Belladonnin:

$C_{17}H_{21}NO_2$ = Molekulargewicht 271.“

Die von mir gefundenen Werte für Atropin pur. schwanken zwischen 238,7 und 284, welch' letztere Zahl etwas höher ist als das berechnete Molekulargewicht für Belladonnin und etwas zu niedrig für das berechnete Molekulargewicht von Atropin.

Da eine eingetretene Zersetzung der Atropinbase (Schmelzpunkt 114 — 115°) sich am besten durch eine neue Schmelzpunktsbestimmung konstatieren lässt, so

[1]) Annalen der Chemie 277 pag. 295.

liess ich die amylalkoholische Lösung der freien Atropinbase abdunsten.

Der hinterbleibende Rückstand war gelb gefärbt und bildete eine durchscheinende nicht krystallinische Masse. Dieselbe wurde in Petroläther aufgenommen, und nach dem Abdunsten desselben verblieb ein gelber körniger Rückstand, der zur Reinigung noch in Äthylalkohol gelöst wurde; auf Wasserzusatz zur äthylalkoholischen Lösung krystallisierte die Atropinbase in weissen Nädelchen aus, welche jetzt den Schmelzpunkt 106° hatten.

Ein Gemisch der Atropinbase vom Schmelzpunkt 106° mit einer solchen von 115° ergab einen Schmelzpunkt 110°.

Wenn gleich nach Unterbrechung des Versuches sich Atropin als solches durch die vitalische Reaktion noch nachweisen liess, so dürfte man jedenfalls durch die Erniedrigung des Schmelzpunktes um 6° auf eine partielle Zersetzung der Atropinbase schliessen können.

Die Molekulargewichtsbestimmung der Atropinbase in Eisessig ergab folgende Werte.

Durch Gefrierpunktserniedrigung:

gr Lösungsmittel.	gr Substanz.	%	△.	Molekulargewicht.
20,4	0,131	0,64	0,083	307
„	0,387	1,89	0,238	313.

Bei dieser Bestimmung sind die gefundenen Werte höher als die berechneten für Atropin.

Schwefelsaures Atropin:

$(C_{17}H_{23}NO_3)_2H_2SO_4$ = Molekulargewicht 676.

Zwei Versuchsreihen in Amylalkohol ergaben folgende Werte:

gr Lösungsmittel.	gr Substanz.	%.	△.	Molekulargewicht.
20,2	0,356	1,76	0,128	336
„	0,601	2,97	0,223	326,3
„	0,857	4,24	0,323	321,0
„	1,1325	5,60	0,419	327,4
17,2	0,2285	1,38	0,110	306,4
„	0,5745	3,34	0,276	296,4
„	0,8050	4,68	0,396	294,0.

Bei der Bestimmung des schwefelsauren Atropin ist die beobachtete Unregelmässigkeit im Molekulargewicht noch bedeutend auffallender, indem in beiden Versuchen nur annähernd die Hälfte des berechneten Molekulargewichtes gefunden wurde und dürfte meine Vermutung betreffs einer Zersetzung sich auch wohl bei dieser Bestimmung bewahrheiten.

Die reine Atropinbase sowie das schwefelsaure Atropin waren in tadelloser Beschaffenheit von Merck in Darmstadt bezogen. Erstere hatte den Schmelzpunkt 114—115°, während schwefelsaures Atropin bei 190° schmolz.

Atropin war in Wasser schwer löslich, während das schwefelsaure Salz sich in Wasser leicht löste.

Pikrotoxin:

$C_{30}H_{34}O_{13}$ = Molekulargewicht 602. B. 738 mm.

Zwei Versuchsreihen ergaben folgende Werte:

gr Lösungsmittel.	gr Substanz.	%.	△.	Molekulargewicht.
12,4	0,2376	1,91	0,143	327,2
„	0,4266	3,44	0,248	340,5
„	0,6178	4,98	0,398	331,6
„	0,8332	6,76	0,488	337,3
12,1	0,1534	1,26	0,099	310,8
„	0,3784	3,12	0,203	322,3
„	0,6492	5,36	0,440	321,0
„	0,9736	8,04	0,640	312,4.

Das Pikrotoxin war in tadelloser Reinheit von E. Merck in Darmstadt bezogen.

Nach der Einführung der Substanz fiel das Quecksilber einige $^1/_{10}{}^0$, um dann zu steigen, wieder zu fallen und schliesslich sich konstant einzustellen.

Nach Unterbrechung des Versuches war die Lösung gelb gefärbt.

Mit Hilfe der Langeleyschen Methode versuchte ich die Reaktion auf Pikrotoxin zu bekommen.

Konzentrierte Schwefelsäure löst Pikrotoxin mit orangeroter Farbe; der nach dem Abdunsten mit Amylalkohol mit Äther extrahierte Rückstand wurde durch H_2SO_4 gelb gefärbt.

Durch eine Spur Kali bichrom. soll die Lösung violett und durch etwas mehr braun gefärbt werden. Die Lösung blieb gelb.

Pikrotoxin, mit der dreifachen Menge Salpeter gemischt und mit Schwefelsäure durchfeuchtet, giebt auf Zusatz von Natronlauge im Überschuss rote Färbung. Auch diese Reaktionen blieben aus. Eingetretene Gelbfärbung deutet auf eine partielle Veränderung des Pikrotoxins.

Während der Zeit, als ich die vorstehenden Versuche im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Beckmann in Erlangen zur Ausführung brachte, wurde von Baroni[1]) darauf hingewiesen, dass die bisher mit dem Beckmannschen Apparate ausgeführten Versuche durch nicht hinreichende Beobachtung des Barometerstandes während eines Versuches fehlerhaft seien.

Beckmann hat seinerzeit bei der Besprechung der Versuche auf einige Fehler der Methode hinzuweisen sich veranlasst gesehen und schreibt folgendes[2]):

„Es verdient hervorgehoben zu werden, dass der Verlauf der Kurven etwas beeinflusst sein wird durch

---

[1]) Dissertation, Bologna 1894.

[2]) Zeitschr. für physik. Chem. VI, 442.

Änderungen des Barometerstandes. Um die sich hierdurch ergebenden Fehler zu eliminieren, habe ich, insbesondere veranlasst durch den stark wechselnden Luftdruck in dem stürmischen Herbst des vorigen Jahres, eine Zeitlang neben dem eigentlichen Versuchsapparat einen zweiten, ganz gleichen mit reinem Lösungsmittel aufgestellt und durch Vergleichung der Thermometer die Erhöhung korrigiert."

Indessen ist Beckmann von dieser Komplikation wieder zurückgekommen.

„Die für die grössten Verdünnungen abgeleiteten Werte werden durch die möglichen Fehler kaum beeinflusst, da während der Versuchsdauer eine gleichmässig fortschreitende Änderung des Barometerstandes angenommen werden darf, unter welchen die ersten Bestimmungen einer Reihe am wenigsten zu leiden haben."

Durch die Beobachtung beider Thermometer sollen eventuell auftretende Fehler in der Weise korrigiert werden, dass sobald eine Erhöhung resp. Erniedrigung des Thermometers im äusseren Mantel oder im Apparat zur Aichung des Thermometers stattfindet, dieselbe von derjenigen des Thermometers im inneren Siedemantel abgezogen resp. zu derselben addiert werden muss und umgekehrt.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Beckmann stellte ich daraufhin noch einige Versuche mit Thermometer-Korrektur, von denen ich bereits einige vorher aufgeführt habe, an.

Bei einigen Versuchen brachte ich in den Tubus des äusseren Siedemantels ebenfalls ein Beckmann'sches Thermometer an und korrigierte in der oben erwähnten Weise das Thermometer im inneren Siedemantel, indem ich nach Zugabe der Substanz von fünf zu fünf Minuten den Stand der beiden Thermometer beobachtete.

Die Resultate, welche Paternò in der Ztschr. für

phys. Chemie[1]) über Gallussäure und Digallussäure (Tannin) veröffentlichte, veranlassten mich, das Verhalten des Tannins gegen Amylalkohol zu prüfen.

Paternò fand, dass Gallussäure und Tannin sich dem Wasser gegenüber wie Colloïdsubstanzen verhalten, insofern sie den Gefrierpunkt nur ausserordentlich wenig erniedrigen. Die Anwendung des Raoultschen Gesetzes auf die wässerigen Lösungen würde also zu sehr hohen Molekulargewichten führen. Die Gefrierpunktserniedrigung der Essigsäure wird durch dieselbe Substanz in normaler Weise den angewandten Molekulargewichten $C_7H_6O_5$ resp. $C_{14}H_{12}O_{10}$ entsprechend erniedrigt. Die Colloïdeigenschaft der Körper giebt sich demnach nur bestimmten Lösungsmitteln kund.

Ein Kontrolsiedeversuch zur Thermometer-Korrektur wurde mit dem Tannin ausgeführt, indem ich in einem zweiten Apparat Wasser sieden liess.

Im Dampf befand sich ein Beckmannsches Thermometer.

Tannin:

$C_{14}H_{10}O_9$ = Molekulargewicht 322.

Drei Versuchsreihen ergaben folgende Werte:

gr Lösungsmittel.	gr Substanz.	%	△.	Molekulargewicht.
12,0	0,122	1,01	0,075	329,5
„	0,335	2,79	0,206	331,0
„	0,2245	1,87	0,139	322,0
„	0,4600	3,83	0,282	325,0
13,0	0,0870	0,66	0,049	330,0
„	0,1600	1,23	0,093	324,0
„	0,2275	1,75	0,130	329,0
„	0,2865	2,20	0,164	328,0.

[1]) Band IV, 459.

Die von mir in Amylalkohol gefundenen Werte sind normal und kommen dem berechneten annähernd gleich. Aus denselben ist ersichtlich, dass die Colloïdeigenschaft des Tannin in Amylalkohol, nicht, wie in Wasser zu Tage tritt.

Die von Paternò[1]) in Eisessig und Wasser gefundenen Werte, lasse ich folgen.

Tanninbestimmung in Eisessig. (Gefriermethode.)

Konzentration.	△.	Koïffizient.	Molekulargewicht.
1,4991	0,18	0,120	386,4
1,8865	0,33	0,114	370,3
2,5588	0,295	0,115	370,3
4,6372	0,42	0,090	289,8
4,8662	0,455	0,093	299,5.

Bestimmung in Wasser:

Konzentration.	△.	Koëffizient.	Molekulargewicht.
11,55	0,085	0,007	2643
23,03	0,12	0,005	3700.

Aus den zusammengestellten Tabellen ist ersichtlich, dass die meisten der untersuchten Körper sich infolge der hohen Temperatur (130° Cels.) zersetzt haben und Unregelmässigkeiten in den Molekulargewichten veranlassten.

Es dürfte aus diesem Grunde wohl vermutet werden, dass mit zunehmendem Siedepunkt der fraglichen Lösungsmittel, speziell der höher siedenden Alkohole, die Zersetzbarkeit der zu untersuchenden Substanzen, ernstlich in Frage kommt, und Molekulargewichtsbestimmungen von Salzen in derartig hochsiedenden Flüssigkeiten schwerlich Eingang finden werden.

Was die Korrektur des Thermometers im inneren Mantel, durch ein im äusseren Mantel oder durch ein in einem besonderen Siedeapparate angebrachtes Thermo-

[1]) Ztschr. für phys. Chemie IV, 459.

meter anbetrifft, so fasse ich mein Urteil dahin zusammen, dass sobald eine Schwankung im Apparat zur Aichung des Thermometers eintrat, sich der Stand des Quecksilbers im Thermometer des inneren Mantels gleichfalls veränderte, so dass eventuell auftretende Differenzen sich stets ausglichen.

Bei den Versuchen, welche ich zur Kontrole des Thermometers im inneren Siedemantel anstellte, habe ich als grösste Schwankung 0,027 beobachtet, während die kleineren Schwankungen zwischen 0,005 und 0,01 differierten.

Auch habe ich zur Kontrole das Wasser im Apparat zur Aichung des Thermometers stundenlang sieden lassen und verschiedentlich beobachtet, dass sich der Stand des Quecksilbers nicht einmal um $^1/_{1000}{}^0$ veränderte und glaube mit Beckmann annehmen zu können, dass Barometerschwankungen, abgesehen von stürmischen Tagen, an welchen man derartige Siedeversuche besser nicht anstellt, innerhalb eines Versuches kaum von Bedeutung sind.

Versuche zur Abschätzung des Kohlensäure-Gehaltes der Luft.

Zweck der folgenden Versuche ist zu untersuchen, ob durch die Einwirkung der Kohlensäure auf in Wasser suspendierten kohlensauren Kalkes oder Magnesia die Bildung von saurem kohlensaurem Kalk oder saurer kohlensaurer Magnesia veranlasst wird.

Zur Erkennung des Zustandes der gelösten salzartigen Stoffe bietet die Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit das ausgiebigere Mittel dar.

Denn die Menge der Elektrizität, welche von einer elektrolytischen Flüssigkeit bei gegebenen Kräften und Abmessungen geleitet wird, ist unter sonst gleichen Umständen der Anzahl der zur Leitung befähigten d. h. gespaltenen Moleküle proportional.

Da nun erfahrungsgemäss die Karbonate des Kalkes oder der Magnesia in Wasser wenig löslich sind, durch die Einwirkung von Kohlensäure lösliche Bikarbonate bilden, so erschien es wünschenswert, die mit der Kohlensäure-Zufuhr gefundene Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit kennen zu lernen, um sie eventuell zu einer Abschätzung der zugeführten Kohlensäure-Menge zu benutzen.

Apparat.

Die Messungen wurden mit dem Apparat vorgenommen, der nach der Methode von Kohlrausch von Prof. Ostwald[1]) beschrieben ist.

[1]) Ztschr. für phys. Chemie II, 566.

Der Apparat bestand aus folgenden Teilen: Bunsensches Chromsäure-Element, Induktionsapparat, Wheatstonesche Brücke, Vergleichswiderstand, Gefäss für den Elektrolyten und Telephon von Ericson.

In dem Zweige mit dem zu messenden Widerstand befand sich während der Messungen, das die Lösung enthaltende Widerstandsgefäss, stets in einem Bade, dessen Temperatur durch einen Thermostaten, von der von Ostwald empfohlenen Form auf 25° C. konstant gehalten wurde. Durch ein Rührwerk mit zwei Schaufeln wurde für eine möglichst gleichmässige Temperatur gesorgt.

Die Ablesungen des in Zehntel Grade eingeteilten und verschiedentlich kontrolierten Normalthermometers, waren bis auf 1 — 2 Zehntel Grade konstant. Die dem Tonminimum entsprechende Stelle auf dem Brückendraht, erhielt ich in der Weise, dass ich zwei (0,5 — 2 mm) naheliegende Punkte feststellte, an welchem der Ton gleichdeutlich anzusteigen begann; die Mitte zwischen beiden als Minimumstelle betrachtete.

War der Widerstand verhältnismässig gering, dann kam es vor, dass der Ton nicht genügend schwach und das Minimum nicht genügend deutlich war, doch half hier eine Verminderung der Stromstärke.

Besassen die Widerstände eine gewisse mittlere Grösse, so liess sich immer ein passender Vergleichswiderstand herausfinden, der bewirkte, dass das Tonminimum ein sehr deutliches, die Einstellung bis auf 0,1 mm sicher war.

Bei sehr grossen Widerständen z. B. bei der Leitfähigkeit Bestimmung des Wassers, machte sich der Übelstand bemerkbar, dass auf einer verhältnismässig grossen Strecke der Messbrücke, ein leiser summender Ton entstand, und das Minimum ziemlich unsicher war.

Bei den Leitversuchen musste, da in demselben Widerstandsgefäss Bestimmungen von ziemlich konzen-

trierten und auch ziemlich verdünnten Lösungen ausgeführt wurden, besonders auf gute Platinierung der beiden Elektroden gesehen werden. In vorzüglicher Weise gelang dies, unter Benützung eines Akkummlators, dessen Strom in halbminutigem Wechsel 20 Minuten durch eine $10\,^0/_0$ Platinchloridlösung geschickt wurde.

Mit meinem auf diese Art platiniertem Widerstandsgefäss, erhielt ich selbst bei nur einem Ohm Vergleichswiderstand ein gut brauchbares Minimum im Telephon.

Bei fast allen Bestimmungen schaltete ich vier bis fünf verschiedene Vergleichswiderstände ein und nahm von den erhaltenen Resultaten das arithmetische Mittel als richtig an.

Das Widerstandsgefäss wurde in der Form gewählt, wie es im Wesentlichen von Arrhenius angegeben und von Ostwald[1]) beschrieben ist.

Die Leitung von den Elektroden wird durch starke Kupferdrähte besorgt, welche in die Glasröhren gesteckt und deren Verbindung mit Quecksilber gesichert ist.

Ein falscher Boden aus weitem Drahtgeflecht gestattet, die zu wärmenden Gefässe etc. in geeigneter Tiefe aufzustellen. Das Niveau der Lösung im Widerstandsgefäss lag immer unter dem Niveau der Flüssigkeit im Bade.

Die Widerstandskapazität des Gefässes wurde in der üblichen Weise mit $^1/_{50}$ Normalchlorkalium-Lösung bestimmt und wurde im Laufe der Versuche oft kontroliert.

Den Berechnungen, die sämtlich mit vierstelligen Logarithmen ausgeführt wurden, liegen die Formeln:

$$K = l\frac{KCl}{50} \cdot \frac{b \cdot w}{a} \text{ und } l = \frac{K \cdot a}{b \cdot w}$$

zu Grunde. Dabei bedeuten:

---

[1]) Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physik.-chemischer Messungen pag. 269.

$\frac{l\,KCl}{50}$ = 0,002594 = spezifische Leitfähigkeit von $^1/_{50}$ normalem Chlorkalium,

l = gesuchte spezifische Leitfähigkeit,

K = Kapazität des Apparates,

a = linker Teil der Messbrücke,

b = rechter Teil der Messbrücke,

w = eingeschalteter Vergleichswiderstand.

Ausführung und Anordnung der Versuche.

Wie schon erwähnt, ist der Zweck der angestellten Versuche zu untersuchen, ob die Kohlensäure der Luft die Löslichkeit des kohlensauren Kalk oder der kohlensauren Magnesia beeinflusst und ob sich dieses Verfahren eventuell zur Bestimmung des Kohlensäure-Gehaltes der Luft verwerten lässt.

Bevor ich jedoch zur Ausführung der eigentlichen Versuche übergehe, will ich die Vorversuche erwähnen, welche den Bestimmungen vorausgingen.

Zunächst wurde die Leitfähigkeit des destillierten Wassers, welches sich in den Vorratsgefässen des Laboratoriums befindet, verschiedentlich untersucht. Die Leitfähigkeit dieses Wassers schwankte zwischen 0,000002665 und 0,00000719.

Da nach Ostwalds Beobachtungen, die Leitfähigkeit des destillierten Wassers steigt, je länger es mit der Kohlensäure der Luft in Berührung ist, so konnte dieses Wasser nicht angewandt werden.

In der Folge kommt ein destilliertes Wasser zur Anwendung, welches zum zweiten Male über $Ca(OH)_2$ destilliert wurde; auf diese Weise erhielt ich ein Wasser von der spezifischen Leitfähigkeit: 0,00000185.

Zur Abhaltung der Kohlensäure wurde das Aufbewahrungsgefäss mit einem Natronkalkrohr verschlossen.

Um zu erproben, wie destilliertes Wasser von bekannter Leitfähigkeit sich gegen kohlensäurefreie Luft verhalten würde, leitete ich durch Wasser von der spezifischen Leitfähigkeit 0,000002661 kohlensäurefreie Luft, die durch Einsaugen kohlensäurehaltiger Luft durch einen Trockenapparat, wie er bei Kohlenstoff-Bestimungen zur Anwendung kommt, erhalten war.

Nach fünf Minuten langem Einleiten kohlensäurefreier Luft, fiel die Leitfähigkeit des Wassers von: 0,000002661 auf 0,000002615, um bei noch längerem Einleiten auf 0,000002015 weiter reduziert zu werden.

Zur Prüfung des Verhaltens von destilliertem Wasser gegen das Einleiten der Kohlensäure, wurde Kohlendioxyd längere Zeit in Wasser von bekannter Leitfähigkeit geleitet.

Das Leitvermögen stieg nach fünf Minuten von: 0,000002665 auf 0,6673; nach fünfzehn Minuten auf 0,7200 und nach fünfundvierzig Minuten auf 0,8245.

Die zu den einzelnen Versuchen gebrauchte Kohlensäure wurde zu diesem und den folgenden Versuchen, wenn es sich um Gemische von Kohlensäure und Luft handelt in einem Kippschen Apparat entwickelt und zur Reinigung zuerst durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und darauf durch eine solche mit Wasser geleitet.

Lösungsmittel und Salze.

Bei den nun folgenden Versuchen kam das mit besonderer Vorsicht über $Ca(OH)_2$ destillierte Wasser von der spezifischen Leitfähigkeit von 0,00000185 stets zur Anwendung.

Chemisch reiner praec. Kalk (Cl und Na frei) und später kohlensaure Magnesia waren in tadelloser Reinheit von der Firma C. A. F. Kahlbaum, Berlin bezogen.

Die Untersuchungen wurden derart ausgeführt, dass 1,0 höchst fein verriebener kohlensaurer Kalk mit 200,0 des erwähnten destillierten Wassers angeschlemmt wurde und bei Bedarf mit einer vorher genau ausgewogenen Pipette 20 cbcm der milchig trüben Flüssigkeit in das Widerstandsgefäss entnommen wurden.

Zur Abhaltung der Kohlensäure der Luft, wurde auch dieses Aufbewahrungsgefäss mit einem Natronkalkrohr versehenen Stopfen verschlossen.

Um zu konstatieren, dass ich mit gleichen Mengen des kohlensauren Kalkes arbeitete, gab ich zweimal 20 cbcm der milchig trüben Anreibung des kohlensauren Kalks in Bechergläser und filtrierte den Niederschlag, vermittelst eines Gooch'schen Tiegels ab und trocknete den Rückstand bei einer Temperatur von 100° im Trockenschranke.

Die Wägungen bis zum konstanten Gewicht ergaben:

I. 0,0984; II. 0,104.

Die geringe Differenz von 0,0056 glaubte ich unberücksichtigt lassen zu können.

Da mir, wie bereits vorher erwähnt, ein Widerstandsgefäss mit wagerecht gestellten Elektroden zur Verfügung stand, so machte ich noch einen Vorversuch, welcher bezweckte zu konstatieren, in welchem Masse durch das Absitzen des kohlensauren Kalks im Glase oder auf die Elektroden die Leitfähigkeit beeinflusst würde.

Die Leitfähigkeit des kohlensauren Kalks in 20,0 Wasser suspendiert, nach dem Absitzen im Glase ergab:

im Mittel **0,1512.**

Leitfähigkeit des kohlensauren Kalks auf die Elektroden ergab:

im Mittel **0,1285.**

Da sich durch angestellten Kontrolversuche zeigte, dass durch das Absitzen des kohlensauren Kalks auf die Elektroden, die Leitfähigkeit beeinflusst wurde, so geschah die Einführung der Elektroden in die Flüssigkeit, nachdem sich der kohlensaure Kalk etwas abgesetzt hatte, mit der Vorsicht, dass Luftblasen, welche die Leitfähigkeit beeinträchtigten, zwischen den Elektroden nicht vorhanden waren.

Ausser kohlensäurehaltiger Luft, kamen kohlensäurefreie Luft und Gemische von Luft und Kohlensäure zur Untersuchung.

Die Luftgemische mit Kohlensäure wurden erhalten, indem man einen genau ausgemessenen Gasometer, durch Teilstriche die Anzahl der enthaltenden Liter angebend, bis zum bestimmten Volumen ausfliessen liess und das noch fehlende Luftvolumen, das der im Gasometer noch vorhandenen Menge Wasser entsprach, durch Kohlensäure auf 20 Liter ergänzte.

Der Gasometer, welcher immer noch etwas Wasser enthielt und hierdurch den Zutritt der Luft von unten her verhinderte, wurde mit den so erhaltenen Luftgemischen eine Zeit lang geschüttelt und zur vollständigen Mischung einige Stunden stehen gelassen.

Vermittelst des Gasometers hatte ich es jederzeit in der Hand, mir Gemische von Kohlensäure und Luft in jedem Verhältnis unter gleichen Bedingungen herzustellen.

Das Durchleiten der Luft und bei späteren Versuchen das Durchleiten der Gemische der Luft mit Kohlensäure, geschah mittelst des oben erwähnten Gasometers, so dass man die durch die Flüssigkeit gepressten Luftvolumina ganz genau ablesen konnte.

Berechnung der Versuche.

In der ersten Reihe eines jeden Versuches sind die eingeschalteten Vergleichswiderstände, in der zweiten

Vertikalreihe die linke Seite der Messbrücke und in der dritten Vertikalreihe die aus den Formeln berechnete spezifische Leitfähigkeit.

Wenn es in den folgenden Versuchen z. B. heisst, 0,1 kohlensaurer Kalk, kohlensäurehaltige Luft, 15 Min. 0,2105, so ist das in der Weise zu verstehen, dass in 20,0 destilliertes Wasser, 0,1 gr kohlensaurer Kalk suspendiert war, welcher nach 15 Minuten langem Einleiten von kohlensäurehaltiger Luft, die spezifische Leitfähigkeit ergab: $0{,}2105 \times 10^{-3}$.

Um Decimalen zu vermeiden, sind die im Folgenden aufgeführten Werte für l stets in gleicher Weise mit 1000 multipliziert = L gesetzt worden.

0,1 $CaCO_3$ im Wasser.
Kohlensäurehaltige Luft.

15 Minuten.

w.	a.	L.
600	436	0,2080
800	509	0,2092
1000	565	0,2146
1200	610	0,2104
		1,8422 : 4 = 0,2105.

30 Minuten.

w.	a.	L.
400	408	0,2783
600	510	0,2801
800	581	0,2799
900	610	0,2806
		1,1189 : 4 = 0,2797.

$1^1/_2$ Stunde.

w.	a.	L.
400	418	0,2899
500	473	0,2899
600	518	0,2892
800	589	0,2893
900	618	0,2902
		1,4485 : 5 = 0,2897.

0,1 $CaCO_3$ in Wasser.
Kohlensäurehaltige Zimmerluft.
15 Minuten.

w.	a.	L.
600	433	0,2065
800	506	0,2067
1000	560	0,2055
1200	605	0,2061

0,8248 : 4 = 0,2062.

30 Minuten.

w.	a.	L.
400	421	0,2682
500	496	0,2685
600	522	0,2685
700	560	0,2681
900	622	0,2698

1,3431 : 5 = 0,2686.

$1^1/_2$ Stunde.

w.	a.	L.
400	420	0,2922
500	475	0,2921
600	521	0,2927
700	560	0,2936
900	620	0,2928

1,4634 : 5 = 0,2926.

0,1 $CaCO_3$ in Wasser.
Kohlensäurefreie Luft!
5 Minuten.

w.	a.	L.
1000	449	0,1212
1200	499	0,1247
1400	535	0,1211
1600	568	0,1212
1800	597	0,1212

0,6094 : 5 = 0,1218.

15 Minuten.

w.	a.	L.
700	395	0,1506
1000	484	0,1515
1200	530	0,1517
1400	570	0,1529
1600	600	0,1517

0,7584 : 5 = 0,1516.

30 Minuten.

w.	a.	L.
400	398	0,2432
600	500	0,2459
800	571	0,2453
900	600	0,2464

0,9808 : 4 = 0,2452.

$1^1/_2$ Stunde.

w.	a.	L.
400	418	0,2899
500	473	0,2899
700	557	0,2902
900	618	0,2912

1,1612 : 4 = 0,2903.

0,1 $CaCO_3$ in 20,0 Wasser.

0,25 Vol. Kohlensäure und 19,75 Vol. Luft.

5 Minuten.

w.	a.	L.
250	414	0,4287
350	499	0,4317
400	532	0,4308
500	587	0,4311

1,7223 : 4 = 0,4305.

15 Minuten.

w.	a.	L.
250	417	0,4524
350	502	0,4556
450	565	0,4565
550	613	0,4556

1,8201 : 4 = 0,4550.

30 Minuten.

w.	a.	L.
200	408	0,5226
250	513	0,5272
350	562	0,5310
450	610	0,5272

2,1080 : 4 = 0,5270.

0,1 $CaCO_3$ in 20 Wasser.
19,5 Vol. Luft und 0,5 Vol. Kohlensäure.

5 Minuten.

w.	a.	L.
300	403	0,3560
400	474	0,3563
500	532	0,3590
600	578	0,3611

1,4324 : 4 = 0,3581.

15 Minuten.

w.	a.	L.
200	420	0,5493
300	522	0,5524
350	561	0,5539
400	593	0,5526

2,2082 : 4 = 0,5521.

30 Minuten.

w.	a.	L.
180	430	0,6357
200	455	0,6333
300	557	0,6359
350	599	0,6431

2,5480 : 4 = 0,6370.

0,1 $CaCO_3$ in 2,00 Wasser.

0,6 Vol. Kohlensäure und 19,4 Vol. Luft.

5 Minuten.

w.	a.	L.
350	420	0,3038
450	483	0,3048
550	534	0,3061
650	574	0,3044

1,2191 : 4 = 0,3046.

15 Minuten.

w.	a.	L.
300	405	0,3625
400	477	0,3641
500	533	0,3646
600	597	0,3646

1,4558 : 4 = 0,3639.

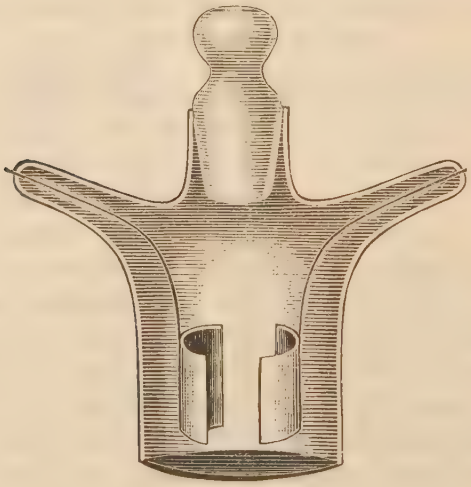
30 Minuten.

w.	a.	L.
250	400	0,4258
350	483	0,4280
450	546	0,4269
550	595	0,4265

1,7072 : 4 = 0,4268.

Aus den vorstehenden Tabellen ist ersichtlich, dass mit Zunahme des Kohlensäure-Gehaltes der Luftgemische in den ersten Rubriken das Leitvermögen stetig abnimmt, was wohl darauf beruhen könnte, dass die im Wasser susp. Menge des kohlensauren Kalks zur Bindung der eingeleiteten Kohlensäure nicht genügen und dadurch Schwankungen im Leitvermögen veranlassen wird.

Ausserdem machte sich der Übelstand bemerkbar, dass der kohlensaure Kalk sich auf die Elektroden absetzte und dadurch Unregelmässigkeiten in den Leitfähigkeiten hervorrief, oder dass die Luft vermittelst des Gasometers zu rasch durch den Apparat gepresst wurde. Zur Umgehung dieser Unannehmlichkeiten wurde ein Widerstandsgefäss von folgender Form, vergleiche Ostwald[1])

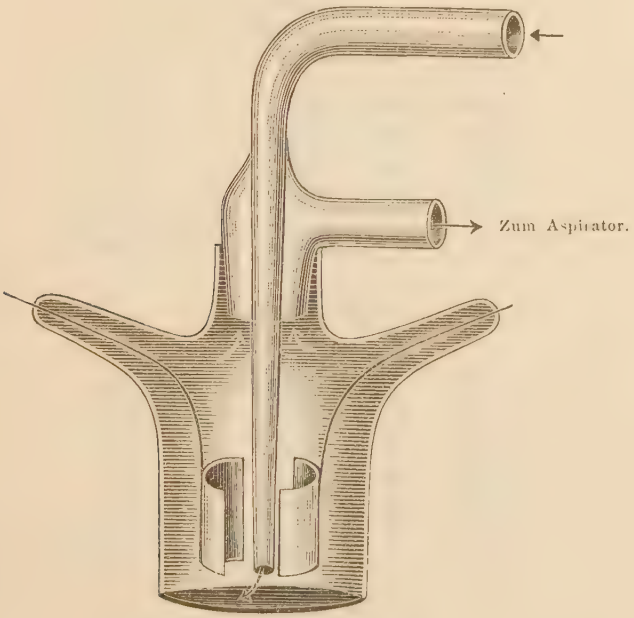


angefertigt. Die Elektroden waren nicht mehr wagrecht, sondern senkrecht an Platindrähten befestigt und mit Glas eingeschmolzen, so dass ein Absitzen auf die Elektroden vermieden wurde.

---

[1]) Hand- und Hilfsbuch zur Ausf. phy. chem. Messungen pag. 270

Auch bei den früheren Versuchen machte sich während des Durchleitens der Luft- oder der Luft und Kohlensäure-Gemische, das Umherspritzen der Flüssigkeit in unangenehmer Weise bemerkbar. Dieses veranlasste mich zu dem erwähnten Widerstandsgefäss eine Vorrichtung anfertigen zu lassen, mit welcher das bestimmte Luftvolumen mittelst eines vorgelegten und ausgemessenen Aspirators durchgesaugt wurde, so dass die Luft oder die Luftgemische, die durch die Pfeile angegebene Richtung nehmen mussten.



Da sich die unzureichende Menge des kohlensauren Kalkes im Verlauf der mit 0,1 kohlensauren Kalk angestellten Versuche herausgestellt hatte, so wurden diese Versuche abgebrochen und solche mit 0,5 $CaCO_3$ weitergeführt.

Die Leitfähigkeit von 0,5 $CaCO_3$ in 20,0 Wasser ergab 0,1502.

w.	a.	L.
800	441	0,1495
1000	496	0,1498
1200	544	0,1513
1400	580	0,1502

0,6008 : 4 = 0,1502.

0,5 $CaCO_3$ in 20,0 Wasser.

CO_2.

5 Minuten.

w.	a.	L.
110	400	1,014
150	476	1,014
180	522	1,016
220	571	1,013

4,057 : 4 = 1,014.

15 Minuten.

w.	a.	L.
90	397	1,114
100	422	1,111
120	467	1,111
150	506	1,111
200	594	1,114

5,561 : 5 = 1,112.

30 Minuten.

w.	a.	L.
70	401	1,561
100	488	1,559
120	534	1,563
150	589	1,563

6,246 : 4 = 1,561.

60 Minuten.

w.	a.	L.
50	388	1,930
60	432	1,930
80	470	1,925
100	559	1,925
120	603	1,926

9,636 : 5 = 1,927.

0,5 $CaCO_3$ in 20,0 Wasser.

Luft.

5 Minuten.

w.	a.	L.
350	430	0,3681
450	493	0,3683
550	543	0,3689
650	585	0,3704

1,4757 : 4 = 0,3689.

15 Minuten.

w.	a.	L.
350	452	0,4024
450	513	0,3997
550	563	0,3999
650	605	0,4024

1,6044 : 4 = 0,4011.

30 Minuten.

w.	a.	L.
250	407	0,4677
350	490	0,4687
450	552	0,4676
550	602	0,4696

1,8736 : 4 = 0,4684.

0,5 $CaCO_3$ in 20,0 Wasser.

Kohlensäurefreie Luft.

5 Minuten.

w.	a.	L.
350	389	0,2976
450	450	0,2975
550	500	0,2975
650	542	0,2979

1,1905 : 4 = 0,2976.

15 Minuten.

w.	a.	L.
300	410	0,3789
350	447	0,3779
450	519	0,3768
550	560	0,3783
600	581	0,3786

1,8905 : 5 = 0,3781.

30 Minuten.

w.	a.	L.
250	397	0,4309
350	479	0,4297
450	541	0,4295
550	592	0,4300

1,7201 : 4 = 0,4300.

Spezifische Leitfähigkeit von 0,5 $CaCO_3$ nach dem Einleiten von:

		5 Min.	15 Min.	30 Min.
Kohlensäurefreier Luft.	L =	0,297	0,3781	0,4323
Kohlensäurehaltige Luft.	L =	0,3689	0,4011	0,4684
Kohlensäure	L =	1,014	1,112	1,561.

0,5 $CaCO_3$ in 20,0 Wasser.
19,8 Vol. Luft und 0,2 Vol. CO_2.
5 Minuten.

w.	a.	L.
350	411	0,3525
450	473	0,3527
550	524	0,3538
650	565	0,3531
750	599	0,3538

1,7659 : 5 = 0,3531.

15 Minuten.

w.	a.	L.
250	393	0,4258
350	476	0,4233
450	539	0,4237
550	588	0,4247

1,6975 : 4 = 0,4243.

30 Minuten.

w.	a.	L.
250	413	0,4977
350	497	0,4991
450	558	0,4961
550	607	0,4964

1,9893 : 4 = 0,4973.

0,5 $CaCO_3$ in 20,0 Wasser.
19,6 Vol. Luft und 0,4 Vol. Kohlensäure.
5 Minuten.

w.	a.	L.
350	427	0,3635
450	488	0,3617
550	540	0,3614
650	580	0,3643

1,4509 : 4 = 0,3627.

15 Minuten.

w.	a.	L.
350	415	0,3994
450	508	0,3918
550	558	0,3919
650	600	0,3941

1,5772 : 4 = 0,3943.

30 Minuten.

w.	a.	L.
350	452	0,4024
450	513	0,3997
550	563	0,3999
650	605	0,4020

1,6040 : 4 = 0,4010.

0,5 $CaCO_3$ in 20,0 destilliertem Wasser.
19,4 Vol. Luft und 0,6 Vol. Kohlensäure.

5 Minuten.

w.	a.	L.
300	425	0,4208
400	497	0,4218
500	553	0,4225
600	598	0,4236

1,6887 : 4 = 0,4221.

15 Minuten.

w.	a.	L.
300	442	0,4509
400	514	0,4515
500	569	0,4508
600	613	0,4508

1,8040 : 4 = 0,4510.

30 Minuten.

w.	a.	L.
250	407	0,4677
350	490	0,4687
450	553	0,4676
550	602	0,4696

1,8736 : 4 = 0,4684.

0,5 $CaCO_3$ in 20,0 Wasser.
19,2 Vol. Luft und 0,8 Vol. Kohlensäure.

5 Minuten.

w.	a.	L.
250	414	0,4826
350	497	0,4820
450	560	0,4829
550	609	0,4835

1,9310 : 4 = 0,4827.

15 Minuten.

w.	a.	L.
250	421	0,4967
350	504	0,4979
450	567	0,4969
550	614	0,4939

1,9854 : 4 = 0,4963.

30 Minuten.

w.	a.	L.
200	370	0,5016
300	468	0,5003
400	540	0,5010
500	595	0,5017

2,0046 : 4 = 0,5011.

0,5 $CaCO_3$ in 20,0 Wasser.
19,0 Vol. Luft und 1 Vol. Kohlensäure.

5 Minuten.

w.	a.	L.
200	400	0,5693
300	512	0,5738
400	572	0,5706
450	602	0,5740
		2,2877 : 4 = 0,5719.

15 Minuten.

w.	a.	L.
200	405	0,5813
300	503	0,5761
400	576	0,5798
450	602	0,5740
		2,3112 : 4 = 0,5778.

30 Minuten.

w.	a.	L.
200	406	0,5835
300	505	0,5808
400	578	0,5845
450	605	0,5813
		2,3301 : 4 = 0,5825.

0,5 $CaCO_3$ in 20,0 Wasser.
2 Vol. Kohlensäure und 28 Vol. Luft.

5 Minuten.

w.	a.	L.
200	407	0,5859
300	508	0,5864
400	580	0,5895
450	603	0,5768
		2,3386 : 4 = 0,5846.

15 Minuten.

w.	a.	L.
200	413	0,6009
300	513	0,5969
400	585	0,6019
450	613	0,6012

2,4009 : 4 = 0,6002.

30 Minuten.

w.	a.	L.
200	414	0,6033
300	515	0,6045
400	586	0,6042
450	615	0,6061

2,4181 : 4 = 0,6045.

Spezifische Leitfähigkeit von 0,5 $CaCO_3$ nach dem Einleiten Luft und CO_2.

		5 Min.	15 Min.	30 Min.
19,8 Vol. Luft u. 0,2 Vol. CO_2.	L =	0,3531	0,4243	0,4973
19,6 Vol. Luft u. 0,4 Vol. CO_2.	L =	0,3634	0,3943	0,4011
19,4 Vol. Luft u. 0,6 Vol. CO_2.	L =	0,4221	0,4510	0,4692
19,2 Vol. Luft u. 0,8 Vol. CO_2.	L =	0,4827	0,4967	0,5014
19,0 Vol. Luft u. 1 Vol. CO_2.	L =	0,5719	0,5778	0,5825
18,0 Vol. Luft u. 2 Vol. CO_2.	L =	0,5844	0,6002	0,6045.

Beim Vergleich der in vorstehender Tabelle enthaltenden Zahlen ist ersichtlich, dass mit dem Gehalt der Kohlensäure, die Leitfähigkeit des kohlensauren Kalkes ziemlich normal, mit der Dauer der Einleitung aber nicht proportional steigt.

Beim Einleiten von 19,8 Vol. Luft und 0,2 Vol. CO_2 ist die Zunahme von 0,3531 — 0,4973 ungefähr 40 %, während bei 0,5844 — 0,6045 die Zunahme 3,3 %, also fast nur den 10. Teil ausmacht.

Aus den Zahlen 0,6002 und 0,6045 ist ersichtlich, dass die Absorption von CO_2 ein Maximum erreicht hat.

Ferner zeigt sich, dass ein proportionales Steigen der Leitfähigkeit z. B. nach $^1/_4$ stündigem bis zum $^1/_2$ stündigem Einleiten bei einigen Versuchen allerdings der Fall ist, welches sicher auf Zufall beruhen dürfte. Wenn man von den beiden letzten Zahlen z. B. in 0,3943 und 0,4011, in diesem Falle von 43 und 11 absieht und nur die Zahlen 0,39 und 0,40 berücksichtigt, so ist die Steigung 0,01. In der dritten Reihe, ebenso in der vierten und fünften beträgt die Steigung der Leitfähigkeit von 15 — 30 Minuten auch 0,01. In der ersten Reihe beträgt die Steigung der Leitfähigkeit von 5 — 15 und von 15 — 30 Minuten 0,07, in der letzten Reihe von 15 — 30 Minuten ungefähr 0,02, während von 15 — 30 Minuten nur eine Zunahme von 0,0025 zu bemerken ist.

Auch diese Versuche ergaben wie die mit 0,1 $CaCO_3$ angestellten Versuche ungenaue Resultate; im Vergleich zur Kohlensäure-Zunahme liess sich, wie man erwartet hatte, ein proportionales Steigen in der Leitfähigkeit nicht beobachten.

Diese Versuche mit 0,5 kohlensaurem Kalk wurden abgebrochen und noch einige mit kohlensaurer Magnesia angestellt, welche bezweckten zu konstatieren, ob derartige Unregelmässigkeiten wie beim kohlensauren Kalk beobachtet, sich ebenfalls zeigen würden.

Die zu den folgenden Versuchen angewendete kohlensaure Magnesia war von Kahlbaum, Berlin bezogen und einer Prüfung auf Reinheit unterzogen. Dieselbe genügte den an sie gestellten Anfordungen.

5 Gramm kohlensaure Magnesia wurden wie der kohlensaure Kalk vorher höchst fein verrieben und mit 200,0 des mit besonderer Vorsicht destillierten Wassers in ein mit einem Glasstöpsel zu verschliessenden Gefässe angeschlemmt.

Zum Gebrauche wurde die milchig trübe Flüssigkeit

kräftig aufgeschüttelt und mit einer vorher ausgewogenen Pipette 20 cbcm in das Widerstandsgefäss pipetiert.

Die spezifische Leitfähigkeit der kohlensauren Magnesia ergab im Mittel 0,3272.

w.	a.	L.
350	401	0,3266
450	463	0,3272
550	513	0,3271
650	555	0,3276
750	590	0,3276

1,6361 : 5 = 0,3272.

0,5 Magnesiumkarbonat.

Luft!

5 Minuten.

w.	a.	L.
350	433	0,3726
450	496	0,3736
550	546	0,3734
620	588	0,3750

1,4946 : 4 = 0,3736.

15 Minuten.

w.	a.	L.
250	386	0,4294
350	467	0,4275
450	531	0,4296
550	581	0,4305

1,7170 : 4 = 0,4292.

30 Minuten.

w.	a.	L.
200	403	0,5754
250	458	0,5773
300	503	0,5716
350	542	0,5773
400	575	0,5776

2,8837 : 5 = 0,5767.

0,5 Magnesiumkarbonat.
19,8 Vol. Luft und 0,2 Vol. CO_2.

5 Minuten.

w.	a.	L.
200	391	0,5483
300	490	0,5469
400	562	0,5476
500	615	0,5455

2,1883 : 4 = 0,5470.

15 Minuten.

w.	a.	L.
150	409	0,7891
180	455	0,7920
220	505	0,7920
300	580	0,7861

3,1592 : 4 = 0,7898.

30 Minuten.

w.	a.	L.
130	400	1,103
180	480	1,103
230	540	1,104
300	607	1,107

4,417 : 4 = 1,104.

60 Minuten.

w.	a.	L.
100	393	1,108
150	493	1,107
200	565	1,109
250	619	1,110

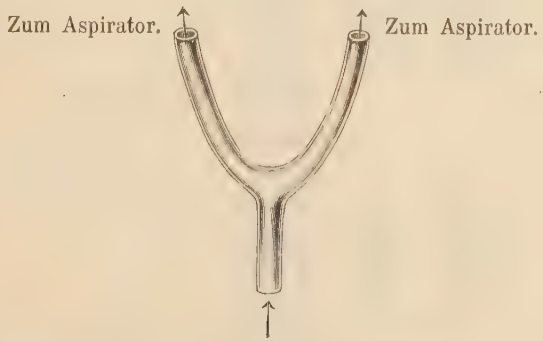
4,434 : 4 = 1,108.

Bei diesem Versuche ändert sich das Leitvermögen von 30 — 60 Minuten nur noch um 0,004 und scheint ein Maximum der Bildung von sauren kohlensaurem Salz erreicht zu sein.

Es war nun interessant zu untersuchen, wie sich die Leitfähigkeit der kohlensauren Magnesia verhalten würde, wenn zu gleicher Zeit dieselbe Menge kohlensäurehaltige Luft sowohl durch das Widerstandsgefäss gesaugt, als auch durch ein Röhrensystem über Natronkalk geleitet wird.

Dieses Röhrensystem bestand aus drei hintereinander geschalteten U-Röhren, von denen die erste das zur Abhaltung von Feuchtigkeit, dienende Chlorcalcium enthielt. Die Kohlensäure wurde in den mit Natronkalk versehenen U-Röhren absorbiert.

Um durchaus sicher zu sein, dass den Natronkalkröhren sowohl, als auch der Flüssigkeit im Widerstandsgefäss das gleiche Quantum Luft zugeführt wurde, waren die beiden vorgelegten ausgemessenen Aspiratoren mit Schläuchen und einem gabelförmigen Rohr verbunden. Mit dieser Vorrichtung gelang es, dasselbe Quantum Luft den Aspiratoren gleichzeitig zuzuführen.



Da durch den eingeriebenen Glasstöpsel im Widerstandsgefäss das Durchsaugen von Luft etwas erschwert wurde, so beziehen sich in den folgenden Versuchen die erhaltenen Resultate auf das Durchsaugen von 3, 11 und 20 Liter durch jeden Apparat, ohne an eine bestimmte Zeit gebunden zu sein, während bei den früheren Versuchen mit kohlensaurem Kalk, was ich vorher zu er-

wähnen vergessen habe, das Durchleiten so eingerichtet wurde, dass 3 Liter in 5 Minuten, 10 Liter in 15 Minuten und 20 Liter in $^1/_2$ Std. im gleichmässigen Strome durchgepresst wurden.

Die spezifische Leitfähigkeit ergab nach 6tägigem Zusammenstehen mit Wasser im Mittel die Leitfähigkeit von **0,4953** $\times 10^{-3}$.

w.	a.	L.
250	404	0,4956
350	487	0,4944
450	550	0,4952
550	599	0,4963

1,9815 : 4 = 0,4953.

Nach dem Durchsaugen von Luft.

3 Volumen.

w.	a.	L.
300	452	0,5012
400	524	0,5133
500	589	0,5216
550	604	0,5055

2,0416 : 4 = 0,5104.

11 Volumen.

w.	a.	L.
250	437	0,5661
350	521	0,5665
450	583	0,5665
500	609	0,5678

2,2669 : 4 = 0,5667.

20 Volumen.

w.	a.	L.
200	388	0,5780
300	488	0,5790
400	559	0,5790
500	614	0,5799

2,3159 : 4 = 0,5789.

Die Gewichtszunahme der Natronkalkrohre nach dem Durchleiten von 3 Vol. betrug: 0,002 CO_2,
nach dem Durchl. von 11 „ „ 0,0062 „ ,
„ „ „ „ 20 „ „ 0,0116 „ .

40 Liter Luft hatten den Apparat passiert, woraus sich ein CO_2-Gehalt von 0,029 auf 100 Vol. oder 0,29 auf 1000 Vol. berechnet.

Zur Kontrole wurden die Versuche dreimal wiederholt und die Leitfähigkeit der kohlensaure Magnesia jedesmal neu bestimmt.

Wie schon erwähnt, zeigte sich, dass die Leitfähigkeit der kohlensauren Magnesia von $0{,}3272 \times 10^{-3}$ nach 6tägigem Zusammenstehen mit Wasser auf $0{,}4953 \times 10^{-3}$ gestiegen war.

Dieser Umstand veranlasste mich, auf diese Eigentümlichkeit näher einzugehen, worüber ich weiter unten eingehender berichten werde.

Es sei hier gleich erwähnt, dass die Leitfähigkeit der kohlensauren Magnesia nach 24 tägigem Zusammenstehen mit Wasser weiter auf $0{,}7856 \times 10^{-3}$ gestiegen war.

w.	a.	L.
100	393	0,7860
200	463	0,7859
250	518	0,7838
300	564	0,7861

3,1418 : 4 = 0,7856.

II. Versuch.

Die Leitfähigkeit der kohlensauren Magnesia ergab:

L = **0,4953.**

Nach dem Durchleiten von 3 Vol. Luft.

w.	a.	L.
250	440	0,5731
350	524	0,5733
450	586	0,5790
500	612	0,5751

2,3005 : 4 = 0,5751.

11 Volumen.

w.	a.	L.
200	427	0,6792
300	527	0,6770
400	598	0,6779

2,0341 : 3 = 0,6780.

20 Volumen.

w.	a.	L.
150	384	0,7575
200	452	0,7518
250	509	0,7560
350	592	0,7556

3,0209 : 4 = 0,7552.

Zunahme der Natronkalkröhren nach dem Durchsaugen von 3 Vol. Luft . . . . = 0,002,
nach dem Durchsaugen von 11 Ltr. = 0,007,
„ „ „ „ 20 „ = 0,018.

40 Vol. hatten den Apparat passiert, woraus sich auf 100 Vol. 0,0295, auf 1000 Vol. 0,295 berechnet.

III. Versuch.

Die Leitfähigkeit der kohlensauren Magnesia war:

L = **0,7856**.

Nach dem Durchleiten von 3 Vol. Luft.

w.	a.	L.
150	404	0,8239
200	474	0,8215
250	530	0,8222
300	570	0,8254

3,2930 : 4 = 0,8232.

11 Volumen.

w.	a.	L.
150	414	0,8586
200	485	0,8584
250	540	0,8561
300	586	0,8602

3,4332 : 4 = 0,8583.

20 Volumen.

w.	a.	L.
150	436	0,9396
200	507	0,9376
250	563	0,9396
300	607	0,9387

3,7555 : 4 = 0,9388.

Zunahme des Gewichtes der Natronkalkröhren nach dem Durchleiten von 3 Vol. Luft = 0,0024 CO_2,
„ „ „ „ 11 „ „ = 0,0046 „ ,
„ „ „ „ 20 „ „ = 0,0118 „ .

Gefundene Menge CO_2 = 0,0118, woraus sich wie bei früheren Versuchen auf 100 Vol. 0,029 und auf 1000 Vol. 0,29 berechnet.

Die vorher erwähnte Steigerung im Leitvermögen der kohlensauren Magnesia veranlasste mich, zu konstatieren, ob in den einzelnen Versuchen selbst auch vielleicht Unregelmässigkeiten auftreten. Zu diesem Zwecke liess ich die letzte Menge der kohlensauren Magnesia, welche nach dem Einleiten von 20 Vol. Luft die Leitfähigkeit von 0,9385 gezeigt hatte, im Widerstandsgefäss stehen und bestimmte nach einer Stunde die Leitfähigkeit von neuem.

Dieselbe ergab im Mittel **0,9464.**

Nach vierstündigem Stehen im Wasserbade ergab sich eine Leitfähigkeit von 0,9618.

w.	a.	L.
150	440	0,9550
200	511	0,9747
250	568	0,9588
300	612	0,9588

3,8473 : 4 = 0,9618.

Nach fünfzehnstündigem Stehen stieg die Leitfähigkeit auf 0,9770.

w.	a.	L.
150	445	0,9745
200	517	0,9759
250	573	0,9788
300	617	0,9790
		3,9082 : 4 = 0,9770.

Nachdem sich also durch die angestellten Versuche gezeigt hatte, dass die kohlensaure Magnesia ihre Leitfähigkeit von Versuch zu Versuch änderte, ja sogar innerhalb eines Versuches die Leitfähigkeit je nach der Länge des Zusammenseins mit Wasser sich erheblich vergrösserte, so habe ich nochmals eine neue Portion kohlensaurer Magnesia mit Wasser angeschlemmt und in kurzen Zwischenräumen die Leitfähigkeit bestimmt.

Nach zwanzig Minuten langem Zusammenstehen mit Wasser ergab sich:

w.	a.	L.
350	410	0,3493
450	472	0,3417
550	522	0,3407
650	563	0,3488
		1,3805 : 4 = 0,3451.

Nach dreistündigem Stehen im Wasserbade.

w.	a.	L.
350	422	0,3663
450	484	0,3668
550	534	0,3666
650	575	0,3664
		1,4661 : 4 = 0,3665.

Nach 16 stündigem Stehen im Wasserbade.

w.	a.	L.
350	450	0,4332
450	508	0,4038
550	558	0,4039
650	599	0,4042
		1,6451 : 4 = 0,4112.

Nach 65 stündigem Stehen im Wasserbade stieg die Leitfähigkeit auf 0,4383.

w.	a.	L.
300	428	0,4389
350	466	0,4388
450	528	0,4375
550	578	0,4382
		1,7534 : 4 = 0,4383.

Nach 100 stündigem Stehen im Wasserbade.

w.	a.	L.
300	442	0,4647
350	481	0,4659
400	514	0,4654
500	570	0,4665
		1,8625 : 4 = 0,4656.

Nach fünftägigem Zusammenstehen mit Wasser stieg die Leitfähigkeit von 0,3450 auf 0,3958.

w.	a.	L.
300	403	0,3960
400	473	0,3950
500	529	0,3954
600	575	0,3968
		1,5832 : 4 = 0,3958.

Derselbe Versuch nach 7 stündigem Stehen im Wasserbade 0,4228.

w.	a.	L.
300	419	0,4231
400	490	0,4227
500	545	0,4216
600	591	0,4238

1,6912 : 4 = 0,4228.

Derselbe Versuch nach 16stündigem Stehen im Wasserbad ergab eine Erhöhung von 0,4390.

w.	a.	L.
300	427	0,4371
400	498	0,4439
500	554	0,4372
600	599	0,4381

1,7563 : 4 = 0,4390.

Nach sechstägigem Zusammenstehen mit Wasser stieg die Leitfähigkeit von 0,3958 auf 0,4163.

w.	a.	L.
300	415	0,4161
400	486	0,4159
500	542	0,4165
600	587	0,4168

1,6653 : 4 = 0,4163.

Nach neuntägigem Zusammenstehen mit Wasser ergab sich die Leitfähigkeit von 0,4202.

w.	a.	L.
300	414	0,4145
400	490	0,4227
500	546	0,4216
600	590	0,4221

1,6809 : 4 = 0,4202.

Derselbe Versuch nach 16 stündigem Stehen im Wasserbade war die Leitfähigkeit von 0,4202 auf 0,4343 gestiegen.

w.	a.	L.
300	425	0,4336
400	497	0,4347
500	552	0,4336
600	597	0,4355

1,7374 : 4 = 0,4343.

Nach zehntägigem Zusammenstehen mit Wasser zeigte die kohlensaure Magnesia die Leitfähigkeit von 0,4222.

w.	a.	L.
300	410	0,4207
400	481	0,4265
500	537	0,4203
600	582	0,4213

1,6888 : 4 = 0,4222.

Derselbe Versuch ergab nach 45 stündigem Stehen im Wasserbade die Erhöhung von 0,4222 auf 0,4689.

w.	a.	L.
300	436	0,4679
400	508	0,4687
500	564	0,4698
600	608	0,4693

1,8757 : 4 = 0,4639.

Nach zwölf Tagen ergab sich die Leitfähigkeit der kohlensauren Magnesia von 0,4489.

w.	a.	L.
300	426	0,4492
400	497	0,4485
500	552	0,4505
600	597	0,4477

1,7959 : 4 = 0,4489.

Vorstehender Versuch nach 16stündigem Stehen im Wasserbade ergab eine Zunahme von 0,4489 auf 0,504.

w.	a.	L.
250	412	0,5090
350	493	0,5044
450	554	0,5013
550	603	0,5014

2,0161 : 4 = 0,5040.

Nach 13tägigem Zusammenstehen der kohlensauren Magnesia mit Wasser stieg die Leitfähigkeit von 0,4222 auf 0,4733.

w.	a.	L.
250	395	0,4742
350	476	0,4822
450	537	0,4680
550	587	0,4691

1,8935 : 4 = 0,4733.

Nach 16stündigem Stehen im Wasserbade ergab sich die Erhöhung von 0,4733 auf 0,4803.

w.	a.	L.
250	400	0,4843
350	480	0,4788
450	543	0,4795
550	592	0,4789

1,9215 : 4 = 0,4803.

Fassen wir noch einmal die erhaltenen Zahlen zusammen, so sehen wir, dass die Leitfähigkeit der kohlensauren Magnesia in Wasser 0,3451 betrug.

Nach 5tägigem Zusammenstehen mit Wasser. L = 0,3958,

„ 6 „ „ L = 0,4163,

„ 9 „ „ L = 0,4202,

„ 10 „ „ L = 0,4222,

„ 12 „ „ L = 0,4489,

„ 13 „ „ L = 0,4753.

Die Leitfähigkeit der kohlensauren Magnesia würde bei weiterer Durchführung der Versuche noch gestiegen sein. Da die fortwährende Steigerung des Leitvermögens derselben stetige Differenzen ergab, welche bei den einzelnen Versuchen zu Fehlern Veranlassung gab, so wurden diese Versuche abgebrochen.

Da aus vorstehenden Versuchen ersichtlich ist, dass ein proportionales Steigen der Leitfähigkeit des kohlensaures Kalkes oder der kohlensauren Magnesia mit der Dauer der Einleitung, sei es nun kohlensäurehaltiger Luft, reiner Kohlensäure, oder auch Gemische von Kohlensäure und Luft, bei keinem einzigen Versuche der Fall war und abgesehen davon, dass bei Versuchen, welche hintereinander zur Kontrole und unter gleichen Bedingungen ausgeführt, sich eine gleiche Leitfähigkeit nicht ergab, so ist wohl anzunehmen, dass die Kohlensäure in der Anfangs vermuteten Weise, „Bildung eines sauren Salzes“ weder auf den kohlensauren Kalk noch auf die kohlensaure Magnesia einwirkt. Vielmehr, dass die verschiedene Leitfähigkeit der Lösungen mehr oder weniger von der Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser abhängig sein wird.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ernst Beckmann für seine Anregung zu vorstehenden Arbeiten, sowie für die gütigen Ratschläge, mit welchem er mir stets gern zur Seite stand, ergebenst meinen aufrichtigen Dank abzustatten.

Lebenslauf.

Ich, Heinrich Trilling, kath. Konfession, geboren in Bochum, Westfalen am 13. September 1867, als zweiter Sohn, der im Jahre 1872 gestorbenen Eheleute Ingenieur Heinr. Trilling, besuchte in Bochum die Vorschule und darauf das städtische Gymnasium bis zur Untersekunda. Von Bochum ging ich an das königliche Gymnasium in Paderborn, woselbst ich Herbst 1885 das Zeugnis zum einj.-freiw. Militärdienst erhielt und vollendete dann die für die Apothekerlaufbahn vorgeschriebenen Lehrjahre in der Gutbierschen Stadt- und Adler-Apotheke in Sonneberg in Thüringen.

Nach im Jahre 1888 bestandener Apothekergehilfenprüfung konditionierte ich in den Städten Cöln-Lindenthal, Crefeld und Wiesbaden, wobei ich im letzten halben Konditionsjahre einen Kursus für analytische Chemie im Laboratorium des Herrn Geh. Hofrates, Professor Dr. Fresenius verband.

Im Herbst 1891 ging ich zur Universität München, arbeitete im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. v. Baeyer und hörte während meines zweisemestrigen Aufenthaltes die Vorlesungen der Professoren v. Baeyer, v. Lommel, Göbel, Radekofer und Dr. Solereders. Im dritten Semester wandte ich mich der Universität Erlangen zu, arbeitete im Laboratorium der Herren Prof. Fischer und Beckmann und bestand am Ende des W.-S. 1892/93 das pharmazeutische Staatsexamen.

Im S.-S. 1893 war ich von neuem an der Universität Erlangen immatrikuliert und nach Erledigung der für die chemische Praxis nötigen allgemeinen Vorarbeiten im Laboratorium für angewandte Chemie des Herrn Professor Dr. Beckmann hauptsächlich mit der Ausführung vorstehender Arbeiten beschäftigt.